
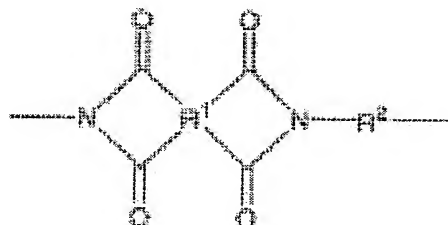


**METHOD FOR ORIENTING LIQUID CRYSTAL****Publication number:** JP9297313 (A)**Publication date:** 1997-11-18**Inventor(s):** ENDO HIDEYUKI; TAI HIROYOSHI**Applicant(s):** NISSAN CHEMICAL IND LTD**Classification:****- international:** *G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; C08G73/00;* (IPC1-7): G02F1/1337; C08G73/10**- European:****Application number:** JP19970050175 19970305**Priority number(s):** JP19970050175 19970305; JP19960047290 19960305**Also published as:** JP3893659 (B2)**Abstract of JP 9297313 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To orient a liq. crystal by an easy and industrially useful method excellent in productivity without rubbing a polyimide film ensuring high orientation stability of a liq. crystal and high reliability. **SOLUTION:** A thin polymer film formed on a substrate is irradiated with polarized UV or electron beams in a certain direction to the surface of the substrate and a liq. crystal is oriented using the substrate without rubbing the polymer film. The polymer film contains polyimide resin consisting of repeating units represented by the formula (where R<1> is a tetravalent org. group having an alicyclic structure and R<2> is a divalent org. group) and obtd. by bringing a precursor of polyimide having 0.05-3.0dl/g reduction viscosity (0.5g/dl concn. in N-methyl-2-pyrrolidone at 30 deg.C) into dehydration ring closure.



---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

**Family list**6 application(s) for: **JP9297313 (A)****1 METHOD FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT****Inventor:** ENDOU HIDEYUKI [JP] ; FUKURO HIROYOSHI [JP]**EC:** G02F1/1337C3**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337; (+1)**Publication info:** DE69725733 (T2) — 2004-07-29**2 METHOD FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT****Inventor:** ENDOU HIDEYUKI [JP] ; FUKURO HIROYOSHI [JP]**EC:** G02F1/1337C3**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337; (+1)**Publication info:** EP0919851 (A4) — 1999-06-02

EP0919851 (A1) — 1999-06-02

EP0919851 (B1) — 2003-10-22

**3 METHOD FOR ORIENTING LIQUID CRYSTAL****Inventor:** ENDO HIDEYUKI ; TAI HIROYOSHI**EC:****Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD**IPC:** G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; (+3)**Publication info:** JP9297313 (A) — 1997-11-18

JP3893659 (B2) — 2007-03-14

**4 Method for orienting liquid crystal****Inventor:** ENDOU HIDEYUKI [JP] ; FUKURO HIROYOSHI [JP]**EC:** G02F1/1337C3**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337**Publication info:** TW439004 (B) — 2001-06-07**5 Method for liquid crystal alignment****Inventor:** ENDOU HIDEYUKI [JP] ; FUKURO HIROYOSHI [JP]**EC:** G02F1/1337C3**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): C08J3/28; (+4)**Publication info:** US6063829 (A) — 2000-05-16**6 METHOD FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT****Inventor:** ENDOU HIDEYUKI [JP] ; FUKURO HIROYOSHI [JP]**EC:** G02F1/1337C3**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP] ; ENDOU HIDEYUKI [JP] (+1)**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337**Publication info:** WO9733191 (A1) — 1997-09-12

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-297313

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5		G 0 2 F 1/1337	5 2 5
C 0 8 G 73/10	N T E		C 0 8 G 73/10	N T E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-50175

(22) 出願日 平成9年(1997)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平8-47290

(32) 優先日 平8(1996)3月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 遠藤 秀幸

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 袋 裕寿

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

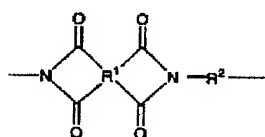
(54) 【発明の名称】 液晶配向処理方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶の配向安定性、信頼性の高いポリイミド膜をラビング処理することなく、簡便で生産性に優れ、かつ工業的に有用な方法で配向処理する方法を提供することにある。

【解決手段】 基板上に形成された高分子薄膜上に、偏光した紫外線又は電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる配向処理方法において、該高分子薄膜が、還元粘度が0.05~3.0dl/g(温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド前駆体を脱水閉環して得られる一般式〔I〕

【化1】



〔I〕

(式中、R<sup>1</sup>は脂環式構造を有する4価の有機基を表し、R<sup>2</sup>は2価の有機基を表す)の繰返し単位で表さ

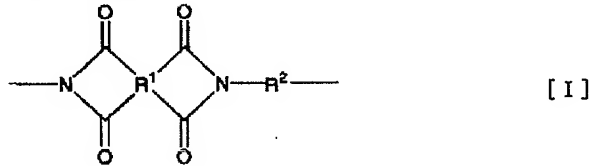
れるポリイミド樹脂を含有してなることを特徴とする液晶配向処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された高分子薄膜上に、偏光した紫外線又は電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる配向処理方法において、該高分子薄膜が、還元粘

度が0.05～3.0dl/g（温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl）のポリイミド前駆体を脱水閉環して得られる一般式〔I〕

【化1】

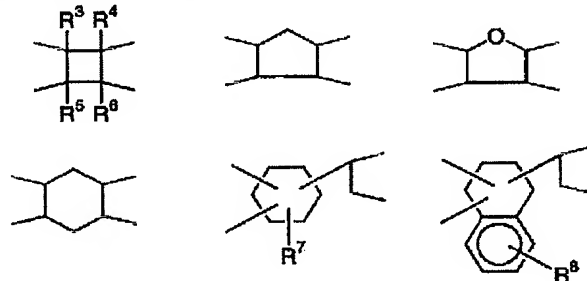


（式中、R¹は脂環式構造を有する4価の有機基を表し、R²は2価の有機基を表す。）で表される繰り返し単位を含有するポリイミド樹脂であることを特徴とする

液晶配向処理方法。

【請求項2】 一般式〔I〕に於て、R¹が下記構造

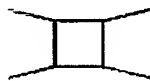
【化2】



（式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶は水素または炭素数1から4の有機基であり、R⁷は水素またはフッ素または炭素数1から2の有機基であり、R⁸は水素またはフッ素または炭素数1から4の有機基を表す。）から選ばれた構造を含有するポリイミドである請求項〔1〕記載の液晶配向処理方法。

【請求項3】 一般式〔I〕において、R¹が下記構造

【化3】



を含有するポリイミドである請求項〔1〕記載の液晶配向処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶の配向処理方法に関するものであり、更に詳しくはラビング処理なしで、ポリイミド膜表面に偏光照射を行うことにより液晶分子を配向させる方法に於いて、より実用的観点から幅広いポリイミド系樹脂を使用した配向処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、液晶の電気光学的变化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。中でも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を

用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせ、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。

【0003】このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角（以下、チルト角という）をもって配向させることが重要である。この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、従来より二つの方法が知られている。第一の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対して斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。第二の方法は、基板表面に有機被膜をもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。このような液晶配向膜に使用されているポリイミドの代表的な例としては、特開昭61-47932に開示されるものがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリイミドをラビングする液晶配向処理方法は、簡便で生産性に優れた工業的に有用な方法である。しかし、液晶表示素子の高性能化、高精細化への要求は益々高まり、それに対応した新しい表示方式が開発にされるに伴い、ラビング法の様々な問題が指摘されるようになった。例えば、TN型液晶表示のツイスト角を高くしたSTN（スーパーツイステッドネマティック）方式、個々の電極にスイーティング素子を形成したAM（アクティヴマトリクス）方式、強誘電液晶、反強誘電液晶を用いたFLC（フェロエレクトリック）、AFLC（アンチフェロエレクトリック）方式などがそれである。STN方式では、コントラストが高いためラビングによって生じた配向膜表面の傷が表示欠陥となってしまう、AM方式ではラビングによる機械的な力や静電気がスイーティング素子を破壊する結果になったりラビングによる発塵が表示欠陥になったり、FLC、AFLC方式では単純なラビング処理だけではスメクティック液晶の均一配向と高速応答を両立させることが難しいなど、ラビング法の様々な問題が明らかになってきている。

【0005】これらの問題を解決する目的で、ラビングなしで液晶を配向させるいわゆる“ラビングレス”配向法が検討され、様々な方法が提案されている。例えば、配向膜表面にフォトリソ分子を導入し、光によって配向膜表面の分子を配向させる方法（特開平4-2844号公報）、LB膜（ラングミュアプロジェクト膜）を用いて配向膜を構成する分子鎖を配向させる方法（小林ら、ジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジックス、27巻、475ページ（1988年）（S. Kobayashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, 475(1988)））

）、あらかじめ配向処理された基板上に配向膜を圧着して配向を移し取る方法（特開平6-43458号公報）などが検討されているが、工業的な生産性を考慮した場合に、ラビング法の代替となり得るものとは言えない。

【0006】これに対して、配向膜表面に周期的な凹凸を人為的に形成し、この凹凸に沿って液晶分子を配向させる様々な方法も提案されている。その最も単純な方法は、予め周期的な凹凸を有するレプリカを作成し、その上に熱可塑性の膜を加熱圧着し、膜上に凹凸を移し取る方法である（特開平4-172320号公報、特開平4-296820号公報、特開平4-311926号公報など）。この方法では確かに表面に周期的な凹凸を有する膜を効率的に作成することは可能であるが、ラビング法で用いられているポリイミド膜ほどの実用上の信頼性を得ることは出来なかった。これに対して、信頼性の高いポリイミド膜に高エネルギーの光、例えば電子線（特開平4-97130号公報）、 $\alpha$ 線（特開平2-19836号公報）、X線（特開平2-2515号公報）、エキシマレーザー（特開平5-53513号公報）などを

照射し、膜表面に周期的な凹凸を形成する方法が提案されている。しかし、これらの高エネルギーの光源を用いることは、大型の基板全面に均一に配向処理を連続的に行うという工業的な生産性を考慮した場合、効率的な配向処理方法とは言い難いものであった。

【0007】一方、信頼性の高いポリイミド膜表面に周期的な凹凸を形成する効率的な方法として、フォトリソグラフィ法がある。ポリイミドはその高い絶縁性と優れた電気特性故に半導体用の絶縁膜として用いられ、近年ではポリイミド自身に光硬化性をもつ、いわゆる感光性ポリイミドの開発がなされ、この光硬化性ポリイミドを用いてフォトリソグラフィ法により周期的な凹凸を形成しようとする試みである。この方法によって、確かにポリイミド膜表面に凹凸を形成することはできるものの、元来光硬化性のポリイミドは絶縁膜として開発されたものであった。それゆえに、液晶を配向させるための特性は不十分なものとなり、更にバッファ層をコーティングするなどの必要性を生じ（特開平4-245224号公報）、結果的にプロセスが複雑となり、工業的な生産性を考慮するとラビング法の代替となり得るだけの効率的な配向処理方法とはなり得なかった。

【0008】最近見いだされた新たな配向処理方法として、偏光した紫外線等を高分子膜表面に照射し、ラビング処理をすることなく液晶分子を配向させる方法が提案されている。その例として以下のような報告がある。ギボンズら、ネーチャー、351巻、49ページ（1991年）（W.M. Gibbons et al., Nature, 351, 49(1991)）、川西ら、モレキュラー クリスタル アンド リキッド クリスタル、218巻、153ページ（1992年）（Y. Kawanishi et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 218, 153(1992)）、シャトラ、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、31巻、2155ページ（1992年）（M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155(1992)）、飯村ら、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス、32巻、L93ページ（1993年）（Y. Iimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, L93(1993)）

これらの方法は、従来のラビング処理を必要とせず、偏光した光照射により一定方向に液晶を配向させることが特徴である。この方法によれば、ラビング法による膜表面の傷や静電気等の問題がなく、また工業的な生産を考慮した際の製造プロセスとしてより簡便であることが利点である。

【0009】即ち、ここに提案されている偏光した光照射を使用する液晶配向方法は、未だ基礎的な研究段階ではあるが、今後ラビング処理を用いない新たな液晶配向処理方法として注目される方法と見られる。これまでの報告で使用されている高分子材料は、偏光した光に対する光化学的感度を得る必要性から、主にポリビニルシナメート、アゾ系色素を分散したポリイミド等の特定の

高分子材料が用いられており、これらの高分子膜表面に偏光した光を照射することで一定の方向に液晶分子を配向させることが述べられている。

【0010】しかしながら、今後この偏光照射を用いた液晶配向を実際に応用する場合には、単に液晶配向の機能だけではなく、より高度な液晶表示を達成する上で液晶配向膜としての種々の機能が同時に必要とされる。この事は液晶配向膜として使用される高分子材料が、単に特定の材料に限定されず、より幅広い化学構造の選択が重要となってくる。

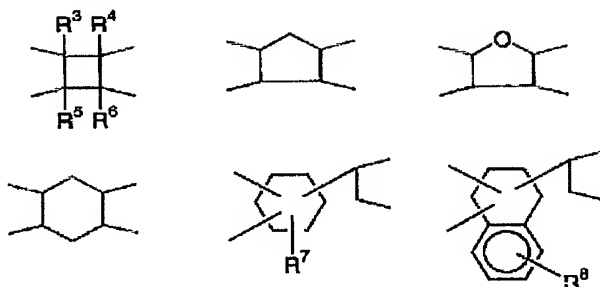
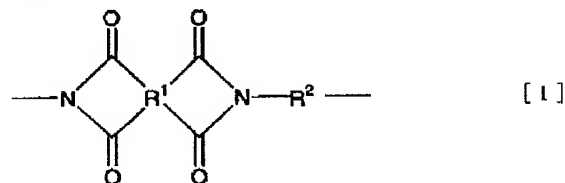
【0011】また液晶分子の配向安定性、信頼性の観点から、従来から使用されてきているポリイミドを使用することが好ましいと考えられる。即ち、本発明の目的は、偏光照射による液晶配向を実際の液晶表示素子に適用する場合、より均一で高い信頼性をもったポリイミド樹脂を用い、且つ幅広い構造選択幅をもつポリイミド材料系を使用した配向処理方法の提供にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意努力検討した結果本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、基板上に形成された高分子薄膜上に、偏光した紫外線又は電子線を基板面に対して一定方向に照射し、該基板を使用してラビング処理なしに液晶を配向させる配向処理方法において、該高分子薄膜が、還元粘度が0.05～3.0dl/g（温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl）のポリイミド前駆体を脱水閉環させて得られる一般式【I】

【0013】

【化4】



【0018】（式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶は水素または炭素数1から4の有機基であり、R⁷は水素またはフッ素または炭素数1から2の有機基であり、R⁸は水素またはフッ素または炭素数1から4の有機基を表す。）上記構造を有するテトラカルボン酸成分の具体例として

【0014】（式中、R¹は脂環式構造を有する4価の有機基を表し、R²は2価の有機基を表す。）で表される繰返し単位を含有するポリイミド樹脂であることを特徴とする液晶配向処理方法に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の液晶配向処理方法は、透明電極の付いたガラス或はプラスチックフィルム等の電極付基板上に、一般式【I】で表されるポリイミド膜を形成し、次いで膜面に偏光した紫外線を照射することによりラビング処理することなしに液晶配向処理基板として使用するものである。

【0016】本発明の液晶配向処理方法に使用されるポリイミド樹脂としては、一般式【I】に示される繰返し単位を含有することが必須である。この様なポリイミド樹脂を用いることにより、偏光紫外線照射より液晶分子を偏光方向に対して一定の方向に、且つ均一安定に配向させることが可能となる。本発明の液晶配向処理方法に使用される一般式【I】で表されるポリイミド樹脂に於て、使用されるテトラカルボン酸成分としては、その構造中に脂環式構造を有するテトラカルボン酸成分を含有することが必須である。好ましくは一般式【I】に於て、R¹が下記構造式から選ばれた構造を含有するポリイミド樹脂である。

【0017】

【化5】

は、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク

酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0019】特に、一般式〔I〕において、R<sup>1</sup>が下記構造を含有するポリイミド樹脂、テトラカルボン酸成分として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸およびこの2無水物並びにこのカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が液晶配向性の点で好ましい。

【0020】

【化6】



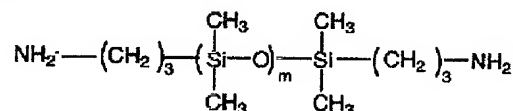
【0021】さらに、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。また、得られるポリイミド樹脂が紫外線を照射し本発明の効果を発現する範囲であれば他のテトラカルボン酸2無水物を併用することもできる。その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0022】また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。更に本発明の一般式〔I〕におけるジアミン成分R<sup>2</sup>の具体例としては、一般にポリイミド合成に使用される1級ジアミンであって、特に限定されるものではない。敢えてその具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノ

ビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には、

【0023】

【化7】



【0024】(mは1~10の整数)などのジアミノシロキサンが挙げられる。また、チルト角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することができる。これらのジアミン成分の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。また更には、特開昭62-297819、に開示されている、ポリイミド前駆体と長鎖アルキル基を有するモノアミンよりなる組成物、特公平6-25834号公報、特公平6-25835号公報等に開示されている長鎖アルキル基を含有するジイミド組成物を使用することもできる。

【0025】本発明のポリイミド樹脂は、上記脂環式構造を有するテトラカルボン酸成分を含有することが必須であるが、その製造方法は特に限定されるものではない。一般にはテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンをモル比0.50~2.0好ましくは0.9~1.10の範囲で有機溶剤中で反応重合させて還元粘度が0.05~3.0dl/g(温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド樹脂前駆体を得、次いで脱水閉環させてポリイミド樹脂とする方法を採用することができる。

【0026】この場合、テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20~150℃の任意

の温度を採用することが出来るが、特に $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。更に、ポリイミド樹脂前駆体の重合法としては通常は溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることが出来る。これらは単独でも、また混合して使用しても良い。更に、ポリイミド樹脂前駆体を溶解しない溶剤であっても、その溶剤を均一溶液が得られる範囲内で上記溶剤に加えて使用しても良い。

【0027】更に、ポリイミド樹脂前駆体をポリイミド樹脂に転化するには、加熱により脱水閉環する方法が採用される。この加熱脱水閉環温度は、 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $170\sim 350^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができる。この脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが30秒～10時間、好ましくは5分～5時間が適当である。

【0028】上記のようにして得られた本発明のポリイミド又はポリイミド前駆体溶液を、スピンコート、転写印刷法などの方法を用いて基板上に塗布し、これを上記の条件で加熱焼成してポリイミド膜を形成する。この際のポリイミド膜の厚みとしては、特に限定されるものではないが、通常の液晶配向膜として使用される上で、 $10\text{nm}\sim 300\text{nm}$ が適当である。

【0029】次いで、該ポリイミド膜表面に、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線の波長としては一般には $100\text{nm}\sim 400\text{nm}$ の範囲の紫外線を使用することができるが、特に好ましくは使用するポリイミドの種類によりフィルター等を介して適宜波長を選択することが好ましい。

【0030】また紫外線の照射時間は、一般には数秒から数時間の範囲であるが、使用するポリイミドにより適宜選択することが可能である。この様にして偏光した紫外線を照射した二枚の基板を作成したのち、膜面を互いに対向させ液晶を挟持することにより液晶分子を配向させることができる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.0g(0.1モル)と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物19.2g(0.98モル)をN-メチルピロリドン(以下NMPと省略する)343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は、0.98

dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中 $30^{\circ}\text{C}$ )であった。

【0032】この溶液をNMPにより総固形分3重量%に希釈後、ガラス基板に3000rpmでスピンコートし、ついで $80^{\circ}\text{C}$ で5分、 $250^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理することにより厚さ100nmのポリイミド樹脂膜を形成した。このようにして得たポリイミド樹脂膜を塗布したガラス基板を2枚用意し、それぞれのポリイミド樹脂膜に、偏光板を介して、出力500Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射した。

【0033】偏光紫外線を照射した基板2枚を、ポリイミド面が内側を向き、照射した偏光紫外線の方向が互いに平行になるようにし、 $50\mu\text{m}$ のスペーサーを挟んで張り合わせてセルを作成し、真空下で液晶(メルク社製ZLI-2293)を注入した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、かつ欠陥も観られず、液晶が均一に配向していることが確認された。

【0034】実施例2

1, 5-ジアミノナフタレン15.8g(0.1モル)と1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物19.2g(0.98モル)をNMP343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体溶液の還元粘度は、0.85dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中 $30^{\circ}\text{C}$ )であった。

【0035】この溶液をNMPにより総固形分5重量%に希釈後、ガラス基板に3500rpmでスピンコートし、接いで $80^{\circ}\text{C}$ で5分、 $250^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理することにより厚さ100nmのポリイミド樹脂膜を形成した。実施例1の方法と同様に、偏光紫外線を照射した後セルを作成した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、かつ欠陥も見られず、液晶が均一に配向していることが確認された。

【0036】実施例3

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.0g(0.1モル)と3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸2無水物29.4g(0.98モル)をNMP343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体溶液の還元粘度は、0.80dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中 $30^{\circ}\text{C}$ )であった。

【0037】この溶液をNMPにより総固形分6重量%に希釈後、ガラス基板に3500rpmでスピンコートし、接いで $80^{\circ}\text{C}$ で5分、 $250^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理することにより厚さ100nmのポリイミド樹脂膜を形成した。実施例1の方法と同様に、偏光紫外線を照射した後セルを作成した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコ



ル下で回転させたところ、明瞭な明暗を生じ、かつ欠陥も見られず、液晶が均一に配向していることが確認された。

【0038】比較例1

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.0g(0.1mol)とピロメリット酸2無水物21.2g(0.97mol)をNMP343.5g中、室温で10時間反応させポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度は、1.10dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中30℃)であった。

【0039】この溶液をNMPにより総固形分3重量%に希釈後、ガラス基板に4500rpmでスピンコートし、ついで80℃で5分、250℃で1時間加熱処理することにより厚さ100nmのポリイミド樹脂膜を形

成した。実施例1の方法と同様に、偏光紫外線を照射した後セルを作成した。このセルを偏光顕微鏡のクロスニコル下で回転させたところ、若干の明暗は生じるものの、多数の欠陥が観察され、液晶は均一に配向しなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明のポリイミド樹脂を用い、膜面に偏光した紫外線を一定方向に照射することにより、従来の液晶配向処理方法であるラビング処理を行うことなしに、液晶分子を均一に且つ安定に配向させることができる。また併せて偏光照射を用いた液晶配向方法に於いて、より幅広い構造系を選択することが可能となり、液晶配向膜としてより多くの機能を併せ持った実用的な液晶配向処理方法を提供することが可能となる。